

Delphion

RESEARCH

INTEGRATED IAM

SERVICES


INSIDE DELPHION

My Account | Products | News | Events

Search: Quick Number Boolean Advanced

Help

## The Delphion Integrated View

Buy Now:  PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)  Go to: [Derwent...](#) [Email this to a friend](#)Title: **JP7335263A2: LITHIUM SECONDARY BATTERY**Country: **JP Japan**Kind: **A**Inventor: **SUZUKI TAKERU;**  
**KAYA MASAOKI;**Assignee: **TDK CORP**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **Dec. 22, 1995 / June 10, 1994**Application Number: **JP1994000153000**IPC Code: **H01M 10/40; H01M 4/02; H01M 4/62;**Priority Number: **June 10, 1994 JP1994000153000**


**Abstract:** **Purpose:** To efficiently improve a high rate discharging by using carbon, adding a metal, in a negative or positive electrode, in a lithium secondary battery provided with a nonaqueous electrolyte containing a lithium-contained electrolyte.

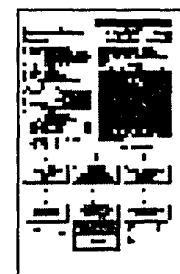
**Constitution:** Nickel covered graphite powder and an NMP solution of PVDF are mixed by compounding ratio to obtain specific weight ratio of the nickel covered graphite powder further so as to obtain suitable viscosity, and an electrode coating is prepared. This coating is applied to a titanium plate of 24mm width, 24mm depth and 1mm thickness by a metal mask printing method to obtain 20mm width, 20mm depth and 0.1mm thickness. This electrode, in the atmospheric pressure, for instance, for 30min, further at 200°C, in a vacuum for 30min, is dried to remove NMP and water. In this electrode, by a solvent of LM, an electrolyte 7, which is a mixed solvent of EC and DMC, is used in the solvent, a lithium metal is used in an opposite electrode 4, and the lithium metal is used in a reference electrode 5, to prepare a specific discharge characteristic measuring cell. For instance, the battery is charged to 0V by 0.2mA/cm<sup>2</sup> current density and discharged to 1V by 10.0mA/cm<sup>2</sup> current density.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

Family: [Show 3 known family members](#)

Forward References:

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	US6030726	2000-02-29	Takeuchi; Seiji	Hitachi, Ltd.	Lithium secondary battery having negative electrode of carbon material which bears metals

View  
Image

1 pag

Other Abstract Info: CHEMABS 124(14)181104J CAN124(14)181104J DERABS C96-083967 DERC96-083967



[Nominate this for the Gallery...](#)

© 1997-2002 Delphion, Inc.    [Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#)



(19)

(11) Publication number:

**07335263 A**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **06153000**(51) Intl. Cl.: **H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/62**(22) Application date: **10.06.94**

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: <b>22.12.95</b></p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: <b>TDK CORP</b></p> <p>(72) Inventor: <b>SUZUKI TAKERU</b> <b>KAYA MASAOKI</b></p> <p>(74) Representative:</p>
---	---

**(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY**

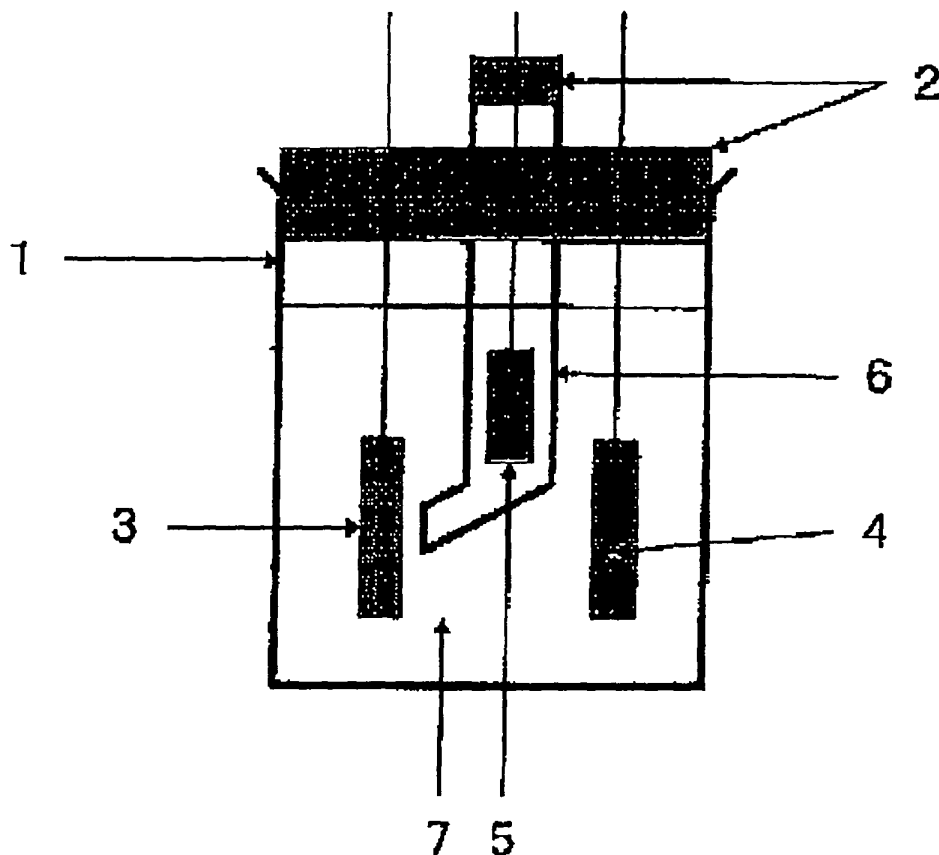
(57) Abstract:

**PURPOSE:** To efficiently improve a high rate discharging by using carbon, adding a metal, in a negative or positive electrode, in a lithium secondary battery provided with a nonaqueous electrolyte containing a lithium-contained electrolyte.

**CONSTITUTION:** Nickel covered graphite powder and an NMP solution of PVDF are mixed by compounding ratio to obtain specific weight ratio of the nickel covered graphite powder further so as to obtain suitable viscosity, and an electrode coating is prepared. This coating is applied to a titanium plate of 24mm width, 24mm depth and 1mm thickness by a metal mask printing method to obtain 20mm width, 20mm depth and 0.1mm thickness. This electrode, in the atmospheric pressure, for instance, for 30min, further at 200°C, in a vacuum for 30min, is dried to remove NMP and water. In this electrode, by a solvent of LM, an electrolyte 7, which is a mixed solvent of EC and

DMC, is used in the solvent, a lithium metal is used in an opposite electrode 4, and the lithium metal is used in a reference electrode 5, to prepare a specific discharge characteristic measuring cell. For instance, the battery is charged to 0V by 0.2mA/cm<sup>2</sup> current density and discharged to IV by 10.0mA/cm<sup>2</sup> current density.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-335263

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H01M 10/40		Z		
4/02		B		
4/62		Z		

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全9頁)

(21) 出願番号 特願平6-153000

(22) 出願日 平成6年(1994)6月10日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 鈴木 長

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 賀屋 雅昭

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

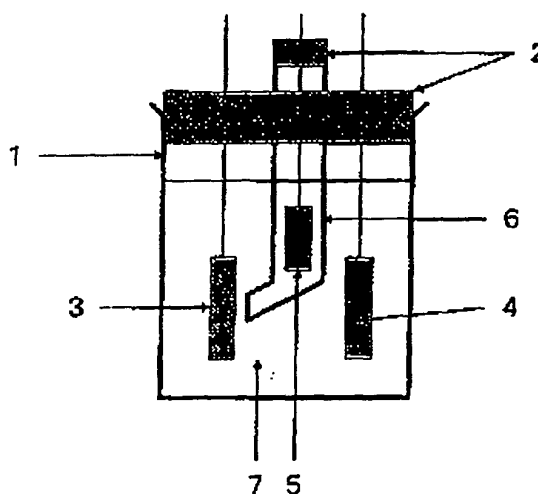
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、圧力等を加えなくとも集電体上に合剤が強固に結合され、効率よく高率放電特性が向上したリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【構成】 本発明のリチウム二次電池は、リチウム含有電解質を含む非水電解質を備えたリチウム二次電池において、金属を添加した炭素を負極または正極に用いたことを特徴とする。



(2)

特開平7-335263

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有電解質を含む非水電解質を備えたリチウム二次電池において、金属を添加した炭素を負極または正極に用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 金属の添加が、炭素粒子への金属の被覆により行なわれた請求項1のリチウム二次電池。

【請求項3】 被覆がメッキにより行なわれた請求項2のリチウム二次電池。

【請求項4】 金属の添加が、炭素粉への金属粉の混合により行なわれた請求項1のリチウム二次電池。

【請求項5】 金属の添加量が、炭素/金属（重量比）で95/2～40/60である請求項1ないし4のいずれかのリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器などを駆動する電源として、経済性や省資源の目的から二次電池が使用され、年々、その用途は急速に拡大している。また、電子機器の小型化、高性能化に伴い、用いられる電池は、小型、軽量でかつ高容量であることが求められている。一方、二次電池としては、従来より鉛電池やニッケルカドミウム電池などが利用されてきたが、近年、高エネルギー密度の非水系リチウム二次電池が提案ないし実用化されている。

【0003】 ところで、上記のようなリチウム二次電池においては、従来、二酸化マンガン、二硫化モリブデン等の金属酸化物または金属硫化物を正極の活物質として用いた場合、金属酸化物または金属硫化物が非導電体であるため、集電作用をなすものとして粉末状または繊維状の導電体が混合されている。

【0004】 上記導電体としては、一般に、カーボンブラック、黒鉛などの炭素質からなる導電材粉末が用いられている。また、その他の導電体としては、黒鉛などの表面にニッケル、白金、金等のメッキを施したものがあられるほか、粒状または繊維状のステンレス系素材も用いられ、更に、特開平2-144851号公報においては、導電体として、黒鉛、カーボンとともにフェライト系ステンレスを用いる技術が提案されている。しかしながら、黒鉛などの表面にニッケル、白金、金等をメッキした材料は、あくまでも、非導電体である活物質に導電材として添加されるものであり、活物質自体として用いられるものではない。

【0005】 また、上記リチウム二次電池の電極の活物質としては、通常黒鉛である炭素を用いるものも知られ

2

に活物質として金属酸化物を用いる場合のように導電体を添加ないし混合していなかった。これは、炭素が導電性物質であるためにさらに導電性助剤を添加する必要はないと考えられていたためと思われる。

【0006】 しかしながら、J.Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 4, P922～927(1993)に開示されているように、導電性物質である炭素を電極（負極）に用いた場合、高率放電した時、放電容量が低下するという欠点がある。また、この文献には、黒鉛である負極にカーボンブラックを添加すると高率放電特性が改善されることが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、黒鉛である電極にカーボンブラックを添加することにより高率放電特性を改善する場合には、カーボンブラックの高粘性や、この高粘性に由来する集電体からの滑落容易性から、効果を得るためには、Journal of Power Sources, 36, p517～527(1991)にも記載されているように、圧力等を加えて活物質および導電体からなる合剤を集電体上に保持しておかなければならず、実際の電池には到底実現が困難である。実際、後に実施例の項で説明するように、本発明者らが圧力を加えないで実験を行なったところ、合剤が集電体から剥がれてしまったり、剥がれないまでも、カーボンブラックを添加しないものより、高率放電特性が低下してしまった。

【0008】 そこで、本発明は、圧力等を加えなくとも集電体上に合剤が強固に結合され、効率よく高率放電特性が向上したリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記（1）～（5）の本発明により達成される。

（1）リチウム含有電解質を含む非水電解質を備えたリチウム二次電池において、金属を添加した炭素を負極または正極に用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

（2）金属の添加が、炭素粒子への金属の被覆により行なわれた上記（1）のリチウム二次電池。

（3）被覆がメッキにより行なわれた上記（2）のリチウム二次電池。

（4）金属の添加が、炭素粉への金属粉の混合により行なわれた上記（1）のリチウム二次電池。

（5）金属の添加量が、炭素/金属（重量比）で95/2～40/60である上記（1）ないし（4）のいずれかのリチウム二次電池。

【0010】

【作用】 本発明のリチウム二次電池においては、負極または正極活物質に用いる炭素に導電助剤として金属を添加したので、活物質どうしの接触抵抗を低下させ、また

3

ることができる。

【0011】また、金属を添加することにより炭素、特に黒鉛の配向を防止でき、高率放電でも極力容量低下を抑制することができる。従来のように、黒鉛とバインダー樹脂のみからなる電極塗料をチタン板にメタルマスク印刷法で塗布した電極の断面を図2、図3および図4の写真に示す。この図2、図3および図4の写真からわかるように、黒鉛とバインダー樹脂のみからなる場合には、黒鉛が集電体であるチタン板と平行に配向している。なお、図2、図3および図4の写真は、同一物をそれぞれ500倍、700倍および1000倍で表わした電子顕微鏡写真である。

【0012】一方、本発明により、ニッケルを被覆した黒鉛とバインダー樹脂とからなる電極塗料をチタン板にメタルマスク印刷法で塗布した電極の場合には、図5および図6の写真に示したように、ニッケル被覆黒鉛は特定方向に配向していない。なお、図5および図6の写真は、同一物をそれぞれ500倍および700倍で表わした電子顕微鏡写真である。

【0013】炭素を活性物質に用いたとき、電気化学反応は炭素の端面で起こる。従って、図2、図3および図4の写真の場合、黒鉛の端面が電解液側を向いていないため、イオンの拡散が遅く大電流放電が不可能となる。これに対して図5および図6の場合、黒鉛の端面が電解液側を向いている割合が図2、図3および図4の場合より大きいので、イオンの拡散が容易となり大電流放電が可能となる。なお、上の説明では、ニッケルを被覆した黒鉛を用いた場合についてののみ示したが、他の金属を被覆した場合あるいは金属を単に添加した場合にも同様の作用・効果が得られる。

【0014】なお、特開平4-34870公報には炭素を負極に用い、該負極が負極集電体にNiを主成分とする導電性ペーストにて接合されていることを特徴とする有機電解質電池が開示されている。これによって電池の内部抵抗が減少する旨が記載されている。しかしながら、放電電流と放電容量の関係についての記載がない。内部抵抗では、放電電流と放電容量の関係を予測することはできない。内部抵抗値で知り得るのは、閉路電圧程度である。

【0015】また、特開平3-37968号公報には、負極が基本的にリチウムと5酸化ニオブとから構成され、負極中の導電材として、少なくともPt、Ag、Ni、Al、Cu、Mo等の耐食性金属粉末を含有させることによって、過放電に耐えながら、保存特性を向上させる旨に記載がある。しかしながら、この電池においては、活性物質としてリチウムと5酸化ニオブを用いるものであり、本発明のように炭素を用いるものではない。しかも、上記公報には、電池の高温保存後の放電容量保持

(3)

特開平7-335263

4

く触れられていない。

【0016】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0017】本発明のリチウム二次電池は、金属を添加した炭素を負極または正極に用いる。炭素は、電極活性物質として作用する。炭素としては、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能なもの、例えば黒鉛、カーボンブラック、メソフェーズカーボンマイクロピーズ(MCMB)、樹脂焼成炭素材料、気相成長炭素繊維、炭素繊維などから適宜選択すればよく、例えば、特開昭62-23433号公報、特開平3-137010号公報などに記載のものが挙げられる。また、炭素は通常粒子状のものが用いられ、その場合、炭素粒子の平均粒径は、5~30 $\mu\text{m}$ である。粒子が小さすぎる場合には、放電容量が小さくなり、大きすぎる場合にも放電容量が小さくなる。

【0018】負極活性物質としては、上記炭素の他、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な導電性高分子材料またはリチウム金属、リチウム合金を用いることができる。

【0019】導電性高分子材料は、例えばポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアセンなどから選択すればよく、特開昭61-77275号公報記載のものなどが挙げられる。

【0020】正極活性物質としては、上記炭素の他、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、または導電性高分子材料を用いればよく、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセンなどが挙げられ、特公昭61-53828号、特公昭63-59507号公報などに記載のものが挙げられる。

【0021】なお、正極活性物質に金属酸化物や金属硫化物等を用いる場合、導電剤として、グラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素材料、および上記した本発明に従い炭素に添加される金属を含有することが好ましい。

【0022】上記炭素に添加する金属としては、負極の場合は導電体であるならば、どのようなものであってもよく、例えば、ニッケル、銅、銀、アルミニウム等の金属単体の他、ステンレススチール、パーマロイ等の合金も用いることができる。

【0023】炭素を正極に用いた場合、添加する金属は耐酸化性の高い金属、例えば、アルミニウム、チタン、ステンレススチール等を用いる必要がある。

【0024】また、添加方法は、炭素粉中に金属粉を均

(4)

特開平7-335263

5

【0025】金属粉として添加する場合には、各粒子の形状に特に規制はなく、例えば、球状、繊維状、扁平状等を用いることができる。例えば、球状のものを用いる場合には、その平均粒径は、1～50 μm が好ましい。

【0026】炭素粒子上に金属を被覆する方法としては、無電解メッキ、蒸着、スパッタリング、浸漬法、結着剤等を用いることができる。金属の被覆は、炭素粒子全体に施されていなくともよく、一部分であってよい。被覆膜の厚さは10 μm 以下が好ましい。これ以上の厚さだと、電極の体積当たりあるいは重量当たりのエネルギー密度が低下する。

【0027】なお、金属の被覆を炭素粒子全体に施す場合には、その被覆膜は、炭素へのリチウムイオンのドーブまたはインターカレートを可能とするため、多孔質であることが好ましい。

【0028】金属の添加量は、炭素：金属＝98：2～40：60（重量比）、特に炭素：金属＝95：5～45～55（重量比）が好ましい。

【0029】金属の添加量が2重量%未満の場合は、炭素粉どうしの接触抵抗あるいは集電体と炭素粉との接触抵抗の低減の効果が実現できない。また、金属の添加量が60重量%を越えた場合は、台剤の重量当りあるいは体積当りのエネルギー密度が減少してしまう。

【0030】電解液は、リチウム含有電解質を非水溶媒に溶解して調製する。リチウム含有電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$  等から適宜選択すればよい。非水溶媒としては、例えば、エーテル類、ケトン類、カーボネート類等、特開昭63-121260号公報などに例示される有機溶媒から選択することができる。本発明では特にカーボネート類を用いることが好ましい。カーボネート類のうちでは、特にエチレンカーボネートを主成分とし他の溶媒を1種類以上添加した混合溶媒を用いることが好ましい。これらの混合比率はエチレンカーボネート：他の溶媒＝30～70：70～30（体積比）とすることが好ましい。この理由としてエチレンカーボネートの凝固点が36、4℃と高く常温では固化しているため、エチレンカーボネート単独では電池の電解液としては使用できず、凝固点の低い他の溶媒を1種類以上添加し凝固点を低くするためである。他の溶媒としてはエチレンカーボネートの凝固点を低くするものであれば何でもよい。例えばジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、1、2-ジメトキシエタン、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、γ-オクタノイックラクトン、1、2-ジエトキシエタン、1、2-エトキシメトキシエタン、1、2-ジブトキシエタン、1、3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、4、4-ジ

6

い、かつ前記混合溶媒を用いることにより、電池容量が著しく向上する。

【0031】本発明による電極は、電流密度10、0 mA/cm<sup>2</sup>の大電流放電で、放電容量が炭素1g あたり200 mAh 以上であることが好ましい。

【0032】本発明の二次電池用電極を製造するには、まず集電体表面に電極層を形成するための電極層用塗料組成物を調整する。

【0033】集電体の材質および形状については負極の場合は特に限定されず、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、正極の場合はアルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属や合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものを用いればよい。

【0034】活物質、金属粉、あるいは金属被覆した活物質、バインダー樹脂および各種添加剤等を必要に応じて溶剤などとともに攪拌機、ボールミル、スーパーサンデミル、加圧ニーダー等の分散装置により混合分散して電極塗料組成物を調製する。

【0035】電極層に含有されるバインダー樹脂には限定はないが、例えば、ポリふっ化ビニリデン（PVD）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリふっ化ビニル（PVF）などのふっ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系ふっ素ゴム（VDF-HFP系ふっ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系ふっ素ゴム（VDF-HFP-TFE系ふっ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系ふっ素ゴム（VDF-PFP系ふっ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系ふっ素ゴム（VDF-PFP-TFE系ふっ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系ふっ素ゴム（VDF-PFMVE-TFE系ふっ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系ふっ素ゴム（VDF-CTFE系ふっ素ゴム）、などのビニリデンフルオライド系ふっ素ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系ふっ素ゴム（TFE-P系ふっ素ゴム）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル系ふっ素ゴムおよび熱可塑性ふっ素ゴム（例えば、ダイキン工業製ダイエルサーモプラスチック）などを使用することができ



(5)

特開平7-335263

7

料を溶媒を用いて、溶解あるいは分散した状態で使用されるが、溶媒を用いずに粉末のまま使用される場合もある。用いる溶媒は特に限定されず、水、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、N-メチルピロリドン、N,Nジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン等の各種溶剤を目的に応じて選択すれば良い。

【0037】バインダの添加量は、電極材料100重量部に対し3〜13重量部程度とすることが好ましい。バインダが少なすぎると接着性が不十分となり、バインダが多すぎると電池容量が不十分となる。

【0038】上記のような電極塗料組成物を、上記集電体に塗設して電極が形成される。塗設の方法には特に制限はなく、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法を用いれば良い。その後、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行う。

【0039】本発明のリチウム二次電池の構造については特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレータとから構成され、ヘーバー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池などがあげられる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0041】〔実施例1〕90%炭素粒径が25 $\mu$ mの人造黒鉛粉末（ロンザ社製SFG25）にニッケルを無電解めっきで被覆した。

【0042】無電解ニッケルめっきは下記の条件で行った。

【0043】塩化ニッケル30g、次亜リン酸ナトリウ

8

ム10g、ヒドロキシ酢酸ナトリウム50gを水に溶解させ1リットルとした。このめっき浴を90℃にし、マグネティクスターラーで攪拌しながら黒鉛を10g投入した。この状態で30分間保持し、その後黒鉛を濾過、洗浄して、ニッケル被覆黒鉛を得た。このニッケル被覆黒鉛粉末中のニッケル含有率は50.7重量%であった。ニッケルは黒鉛粉末の表面にランダムに被覆されていた（図7の写真参照）。

【0044】このニッケル被覆黒鉛粉末とPVDF（ポリフルオロビニリデン）のNMP（N-メチルピロリドン）溶液とをニッケル被覆黒鉛粉末：PVDF=87.5：12.5（重量比）となりかつ適当な粘度となるような配合比で混合し、電極塗料を作製した。この塗料を槽24mm、縦24mm、厚み1mmのチタン板に槽20mm、縦20mm、厚み0.1mmとなるようにメタルマスク印刷法で塗布した。この電極を150℃、大気圧下で30分さらに200℃、真空下で30分乾燥させNMPと水分を除いた。

【0045】この電極で電解質が1MのLiClO<sub>4</sub>で溶媒にEC（エチレンカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）の混合溶媒（EC：DMC=1：1体積比）である電解液を、対極にリチウム金属、参照極にリチウム金属を用い図1のような充放電特性測定用セルを作製し、電流密度0.25mA/cm<sup>2</sup>で0V（vs. Li/Li<sup>+</sup>）まで充電し、電流密度10.0mA/cm<sup>2</sup>で1V（vs. Li/Li<sup>+</sup>）まで放電した。このときの放電容量は黒鉛1g当り353mAhであった。以下明瞭のため、各実施例および比較例における黒鉛1g当りの放電容量等を表1に示す。

【0046】

【表1】

(6)

特開平7-335263

9

10

表 1

	黒鉛 1g 当りの放電容量 (mAh/g)		電 極
放電電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.5	10	
実施例 1		353	ニッケル被覆黒鉛 ニッケル被覆率=50.7wt%
実施例 2	350	351	ニッケル粉末添加黒鉛 ニッケル添加量=50.7wt%
実施例 3		262	ニッケル粉末添加黒鉛 ニッケル添加量=10.0wt%
実施例 4		249	ニッケル粉末添加黒鉛 ニッケル添加量=5.0wt%
実施例 5		311	銅粉末添加黒鉛 銅添加量=50.7wt%
実施例 6		325	スチレン 繊維添加黒鉛 スチレン 繊維添加量=50.7wt%
比較例 1	355	220	黒鉛
比較例 2		0	カーボンブラック添加黒鉛 カーボンブラック添加量=50.7wt%
比較例 3	146	10	カーボンブラック添加黒鉛 カーボンブラック添加量=10.0wt%
比較例 4	231	140	カーボンブラック添加黒鉛 カーボンブラック添加量=5.0wt%

【0047】なお、図1において、符号1は100ccの  
ビーカー、2はシリコン粒、3は作用極、4は対極、5  
は参照極、6はルギン管、7は電解液を示す。

【0048】〔実施例2〕90%累積粒径が25 $\mu$ mの  
人造黒鉛粉末（ロンザ社製SFG25）と平均粒径2.  
2~2.8 $\mu$ mのニッケル粉末（INCO社製タイプ2  
55）をPVDF（ポリフッ化ビニリデン）のNMP  
（N-メチルピロリドン）溶液に適当な粘度となり、か  
つ黒鉛：ニッケル：PVDFが重量比で43.1：4  
4.4：12.5となるように混合し、電極塗料を作製  
した。このとき黒鉛：ニッケル=49.3：50.7  
（重量比）である。この電極塗料を横24mm、縦24mm  
厚み1mmのチタン板に横20mm、縦20mm、厚み  
0.1mmとなるようにメタルマスク印刷法で塗布した。  
このチタン板電極を150℃、大気圧下で30分さらに  
200℃、真空下で30分乾燥させNMPと水分を除い  
た。

【0049】この電極で図1のようなセルを作製し、電  
流密度0.25mA/cm<sup>2</sup>で0V（v.s. L<sub>1</sub>/L<sub>1</sub>'）ま  
で充電し、電流密度10.0mA/cm<sup>2</sup>で1V（v.s. L<sub>1</sub>

/cm<sup>2</sup>で0V（v.s. L<sub>1</sub>/L<sub>1</sub>'）まで充電し、電流密  
度0.5mA/cm<sup>2</sup>で1V（v.s. L<sub>1</sub>/L<sub>1</sub>'）まで放電  
した。このときの放電容量は黒鉛1g当り350mAhで  
あった。

【0050】〔実施例3〕黒鉛：ニッケル：PVDF＝  
78.75：8.75：12.5（重量比）すなわち黒  
鉛：ニッケル＝90：10（重量比）である点以外は全  
く実施例2と同様に電極塗料を作成し、さらにセルを作  
成し放電容量を測定した。その結果を表1に示した。

【0051】〔実施例4〕黒鉛：ニッケル：PVDF＝  
83.125：4.375：12.5（重量比）すなわ  
ち黒鉛：ニッケル＝90：5（重量比）である点以外は  
全く実施例2と同様に電極塗料を作成し、さらに電池を  
作成し放電容量を測定した。その結果を表1に示した。

【0052】〔実施例5〕ニッケル粉末の替わりに平均  
粒径10 $\mu$ mの銅粉末（和光純薬試薬一般）を用いた点  
以外は実施例2と全く同様に電極を作成した。組成は黒  
鉛：銅：PVDF＝43.1：44.4：12.5（重  
量比）すなわち黒鉛：銅＝49.3：50.7（重量  
比）である。以下実施例2と同様の操作を行い図1のセ

(7)

特開平7-335263

11

12

【0053】〔実施例6〕ニッケル粉末の替わりにステンレス繊維（川崎製鉄製ステンレスマイクロファイバーSMF-S、直径5～10 $\mu$ m、長さ50～100 $\mu$ m）を用いた点以外は実施例2と全く同様に電極を作成した。組成は黒鉛：ステンレス繊維：PVDF=43.1：44.4：12.5（重量比）すなわち黒鉛：ステンレス繊維=49.3：50.7（重量比）である。以下、実施例2と同様の操作を行い図1の電池を作成し放電容量を測定した。その結果を図1に示した。

【0054】〔比較例1〕90%累積粒径が25 $\mu$ mの10 人造黒鉛粉末（ロンザ社製SFG25）をそのまま用い電極塗料を作製した。このとき黒鉛粉末とPVDFの重量比は87.5：12.5である。上記以外はすべて実施例1と同様に行った。

【0055】電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>で放電させたときの放電容量は黒鉛1g当り355mAh、電流密度10.0mA/cm<sup>2</sup>で放電させたときの放電容量は黒鉛1g当り220mAhであった。

【0056】〔比較例2〕90%累積粒径が25 $\mu$ mの10 人造黒鉛粉末（ロンザ社製SFG25）とカーボンブラック（東海カーボン社製トーカブラック4500）をPVDF（ポリふっ化ビニリデン）のNMP（N-メチルピロリドン）溶液に適当な粘度となり、かつ黒鉛：カーボンブラック：PVDFが重量比で43.1：44.4：12.5（重量比）となるように混合し、電極塗料を作製した。このとき黒鉛：カーボンブラック=49.3：50.7（重量比）である。この電極塗料を横24mm、縦24mm、厚み1mmのチタン板に横20mm、縦20mm、厚み0.1mmとなるようにメタルマスク印刷法で塗布した。このチタン板電極を150℃、大気圧下で30分さらに200℃、真空下で30分乾燥させNMPと水分を除いた。

【0057】この乾燥後の電極は、電極を10個作製したが、すべてにひびがはいったりチタン板から台剤が一部剥離していたりなど密着性が悪かった。この電極で実施例1と同様に図1のセルを作製し放電容量を測定したが0mAhであった。

【0058】〔比較例3〕黒鉛：カーボンブラック：PVDF=78.75：8.75：12.5（重量比）すなわち黒鉛：カーボンブラック=90：10（重量比）10 である点以外は全く比較例2と同様に図1のセルを10個作成し放電容量を測定した。充放電中に電極を観察したところ、チタン板から台剤が一部剥離したものもあった。最良のセルの放電容量を表1に示した。なお、チタン板から台剤が一部剥離したものは、その放電容量が0mAhであった。

【0059】〔比較例4〕黒鉛：カーボンブラック：P

VDF=83.125：4.375：12.5（重量比）。すなわち黒鉛：カーボンブラック=95：5（重量比）である点以外は全く比較例2と同様に図1のセルを複数個作成し放電容量を測定した。充放電中に電極を観察したところ、チタン板から台剤が一部剥離したものもあった。最良のセルの放電容量を表1に示した。なお、チタン板から台剤が一部剥離したものは、その放電容量が0mAhであった。

【0060】

【発明の効果】表1から分かるように、0.5mA/cm<sup>2</sup>の小放電電流密度での放電容量は、実施例、比較例（比較例2以降のカーボンブラックを添加したものはかなり低下している）においてほぼ同等であったが、10mA/cm<sup>2</sup>の大放電電流密度での放電容量は、比較例1のように活物質のみで電極を構成したものについては、220mAh/gであったところ、実施例では、実施例4のようにニッケルを5wt%と少量添加しただけでも249mAh/gと向上した。

【0061】このように、本発明によれば、大電流放電をしても放電容量が大きい電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】充放電特性測定用セルの断面図である。

【図2】粒子構造を表わす図面代用写真であって、従来の電極の断面を示す電子顕微鏡像である。

【図3】粒子構造を表わす図面代用写真であって、図2に示した従来の電極の断面を倍率を上げて示す電子顕微鏡像である。

【図4】粒子構造を表わす図面代用写真であって、図2に示した従来の電極の断面を更に倍率を上げて示す電子顕微鏡像である。

【図5】粒子構造を表わす図面代用写真であって、本発明による電極の一例の断面を示す電子顕微鏡像である。

【図6】粒子構造を表わす図面代用写真であって、図5に示した本発明による電極の断面を倍率を上げて示す電子顕微鏡像である。

【図7】粒子構造を表わす図面代用写真であって、本発明によりニッケルが被覆された黒鉛の一例を表わす電子顕微鏡像である。

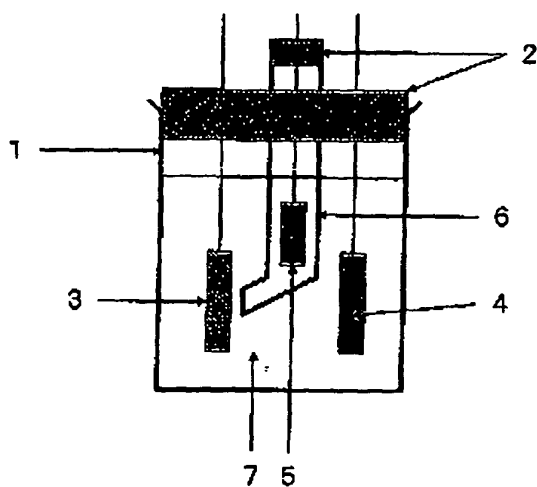
【符号の説明】

- 1 ビーカー
- 2 径
- 3 作用極
- 4 対極
- 5 参照極
- 6 ルギン管
- 7 電解液

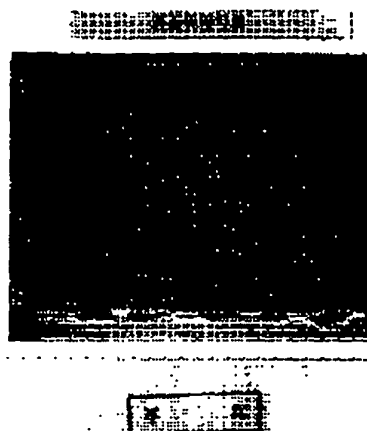
(8)

特開平7-335263

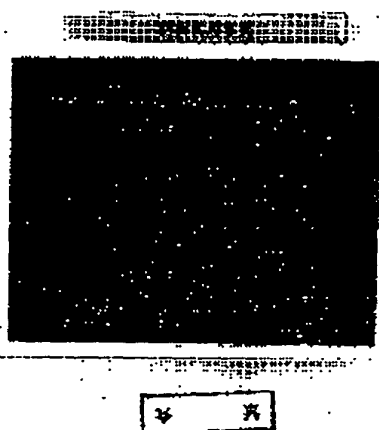
【図1】



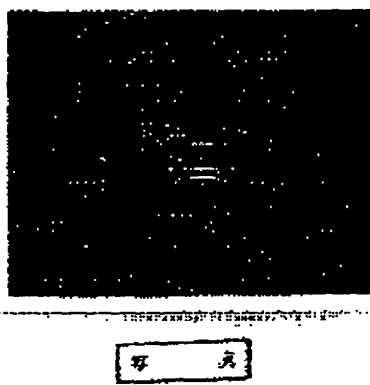
【図2】



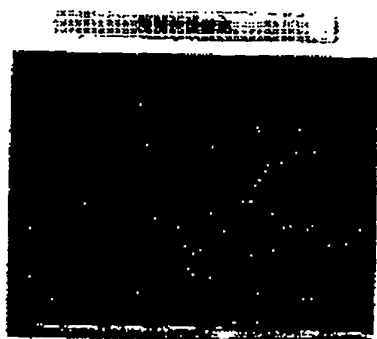
【図3】



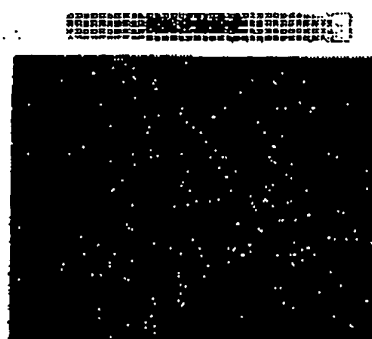
【図4】



【図5】



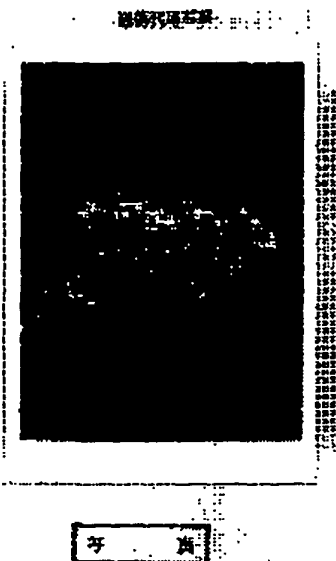
【図6】



(9)

特開平7-335263

【圖 7】



特開平 7-335263

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)1月22日

【公開番号】特開平7-335263

【公開日】平成7年(1995)12月22日

【年通号数】公開特許公報7-3353

【出願番号】特願平6-153000

【国際特許分類第6版】

H01M 10/40

4/02

4/62

【F1】

H01M 10/40 Z

4/02 B

4/62 Z

【手続補正言】

【提出日】平成9年6月18日

【手続補正1】

【補正対象言類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 リチウム二次電池の製造方法

【手続補正2】

【補正対象言類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有電解質を含む非水電解質を用いるリチウム二次電池を製造するにあたり、配向性をもつ炭素に、金属を混合するか、被覆するかして金属を添加し、

これをバインダーと混合して、集電体に塗布し、前記炭素を活物質とし、炭素の配向が減少した正極または負極を得、

この正極および負極を用いて放電特性を改良したリチウム二次電池を得るリチウム二次電池の製造方法。

【請求項2】 前記炭素が黒鉛、メソフェーズカーボン、マイクロビーズおよび炭素繊維のうちの1種以上である請求項1のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項3】 被覆をメッキにより行なう請求項1または2のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項4】 前記金属の添加量が、炭素/金属(重量比)で95/2~40/60である請求項1~3のいずれかのリチウム二次電池の製造方法。

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池の製造方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象言類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】そこで、本発明は、圧力等を加えなくとも集電体上に台剤が強固に結合され、効率よく高率放電特性が向上したリチウム二次電池の製造方法を提供することを目的とするものである。

【手続補正5】

【補正対象言類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)~(4)の本発明により達成される。

(1) リチウム含有電解質を含む非水電解質を用いるリチウム二次電池を製造するにあたり、配向性をもつ炭素に、金属を混合するか、被覆するかして金属を添加し、これをバインダーと混合して、集電体に塗布し、前記炭素を活物質とし、炭素の配向が減少した正極または負極を得、この正極および負極を用いて放電特性を改良したリチウム二次電池を得るリチウム二次電池の製造方法。

